

**Family list**

**1** family member for:

**JP2004335415**

Derived from 1 application.

- 1 CHARGE TRANSFER MATERIAL, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT  
DEVICE MATERIAL, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE**

Publication Info: JP2004335415 A - 2004-11-25

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

08222655      \*\*Image available\*\*

CHARGE TRANSFER MATERIAL, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT  
DEVICE MATERIAL, AND  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

PUB. NO.:        **2004-335415** [JP 2004335415 A]

PUBLISHED:    November 25, 2004 (20041125)

INVENTOR(s):   TAKEUCHI MASAKO  
                     SHIOTANI TAKESHI  
                     FUGONO MASAYO

APPLICANT(s): MITSUBISHI CHEMICALS CORP

APPL. NO.:       2003-133434 [JP 2003133434]

FILED:           May 12, 2003 (20030512)

INTL CLASS:    H05B-033/22; C09K-011/06; H05B-033/14

#### **ABSTRACT**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electroluminescent device high in light emitting efficiency and excellent in driving stability.

**SOLUTION:** This charge transfer material includes a compound expressed by a general formula (1). In the formula (1), X is an n-valent linking group and bonded with a carbon atom or a nitrogen atom composing one of benzene rings in a lactam structure in the formula (1), and n is 2 or 3.

**COPYRIGHT:** (C) 2005, JPO&NCIPI

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

B

3 K 0 0 7

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

6 4 5

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

6 5 0

C 0 9 K 11/06

6 5 5

C 0 9 K 11/06

6 6 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全48頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-133434 (P2003-133434)

(22) 出願日 平成15年5月12日 (2003. 5. 12)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(74) 代理人 100101203

弁理士 山下 昭彦

(74) 代理人 100104499

弁理士 岸本 達人

(74) 代理人 100108800

弁理士 星野 哲郎

(72) 発明者 竹内 昌子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

(72) 発明者 塩谷 武

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

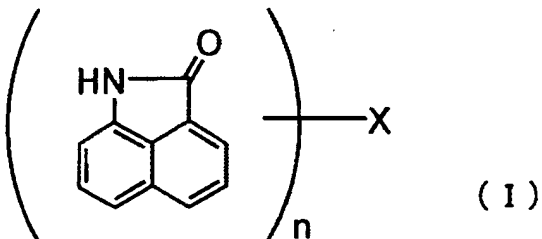
(54) 【発明の名称】 電荷輸送材料、有機電界発光素子材料および有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、発光効率が高くかつ駆動安定性に優れた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、一般式 (I)

【化1】



10

(式中、Xはn価の連結基を表し、式中のラクタム骨格におけるいずれかのベンゼン環を構成する炭素原子または窒素原子と結合している。また、nは2または3を表す。) で表される化合物を含むことを特徴とする電荷輸送材料または有機電界発光素子材料を提供することにより上記目的を達するものである。

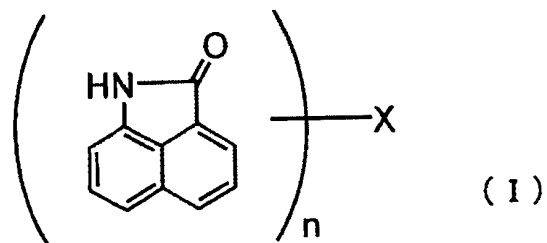
【選択図】 無し

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 ( I )

## 【化 1】



10

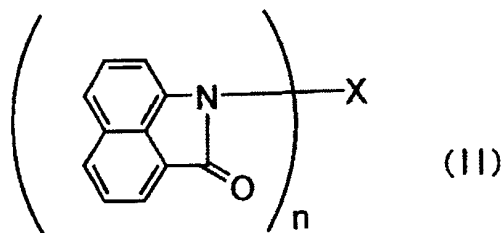
(式中、Xはn価の連結基を表し、式中のラクタム骨格におけるいずれかのベンゼン環を構成する炭素原子または窒素原子と結合している。また、nは2または3を表す。  
 なお、ラクタム骨格におけるXと結合していない炭素原子および窒素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1分子中に含まれるn個のラクタム骨格単位は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。)で表される化合物を含有することを特徴とする電荷輸送材料。

## 【請求項 2】

20

前記一般式 ( I ) で表される化合物が、一般式 ( I I )

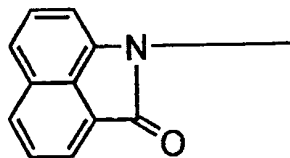
## 【化 2】



30

(式中、Xはn価の連結基を表し、nは2または3を表す。  
 なお、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。  
 また、1分子中に含まれるn個の下記構造

## 【化 3】

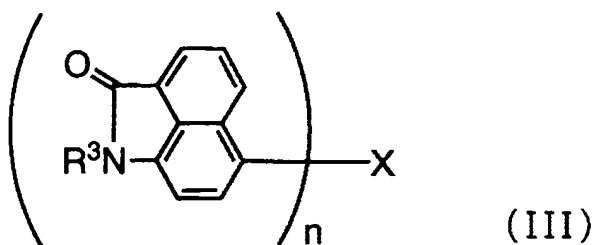


は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の電荷輸送材料。

## 【請求項 3】

前記一般式 ( I ) で表される化合物が、一般式 ( I I I )

【化 4】

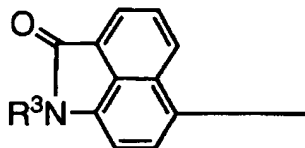


(式中、Xはn価の連結基を表し、nは2または3を表し、R³はアルキル基、アラルキル基、ハロアルキル基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有してもよい芳香族複素環基を表す。

なお、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

また、1分子中に含まれるn個の下記構造

【化 5】

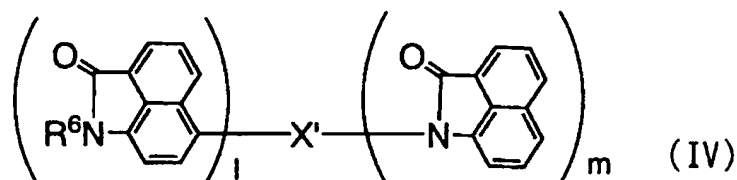


は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電荷輸送材料。

【請求項 4】

前記一般式 (I) で表される化合物が、一般式 (IV)

【化 6】



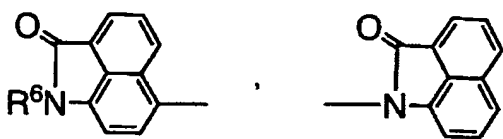
30

(式中、X'はn価の連結基を表し、ラクタム骨格におけるいずれかのベンゼン環を構成する炭素原子または窒素原子と結合している。1およびmは各々1または2であり、1+m=n(但し、nは2または3である。)である。R⁶はアルキル基、アラルキル基、ハロアルキル基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有してもよい芳香族複素環基を表す。

なお、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

また、1分子中に複数個存在する下記構造

【化 7】



は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電荷輸送材料。

50

## 【請求項 5】

前記一般式 ( I ) で表される化合物の分子量が 4 0 0 ~ 2 0 0 0 の範囲であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の電荷輸送材料。

## 【請求項 6】

前記一般式 ( I ) ないし ( I V ) までのいずれかの式で表される化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子材料。

## 【請求項 7】

基板上に、陽極、発光層および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子において、前記一般式 ( I ) ないし ( I V ) までのいずれかの式で表される化合物を含有する層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

10

## 【請求項 8】

前記一般式 ( I ) ないし ( I V ) までのいずれかの式で表される化合物を含有する層を、発光層と陰極との間に有することを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 9】

前記一般式 ( I ) ないし ( I V ) までのいずれかの式で表される化合物を含有する層のイオン化ポテンシャルが、発光層のイオン化ポテンシャルより 0 . 1 e V 以上大きいことを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 1 0】

前記一般式 ( I ) ないし ( I V ) までのいずれかの式で表される化合物を含有する層を、発光層として有することを特徴とする請求項 7 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載の有機電界発光素子。

20

## 【請求項 1 1】

前記発光層に、周期表 7 ないし 1 1 族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有すること特徴とする請求項 7 から請求項 1 0 までのいずれかの請求項に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

30

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

電界発光素子は、自己発光性を有するため視認性が高く、かつ完全固体であるため耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。中でも、有機化合物を用いた有機電界発光素子は、印加電圧を大幅に低くすることができる上、▲ 1 ▼ 小型化が容易であること、▲ 2 ▼ 消費電力が小さいこと、▲ 3 ▼ 面発光が可能であること、さらには▲ 4 ▼ 三原色発光が容易であることから、次世代の発光素子として実用化に向けた研究が積極的になされている。

## 【 0 0 0 3 】

これまでに報告されている有機電界発光素子は、基本的には正孔輸送層と電子輸送層の組み合わせにより発光を行っている。すなわち、陽極から注入された正孔は正孔輸送層を移動し、陰極から注入されて電子輸送層を移動してくる電子と、両層の界面近傍で再結合し、正孔輸送層および電子輸送層の少なくとも一方を励起させることにより発光を行うことを原理とする。

40

## 【 0 0 0 4 】

このような有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイの分野に応用する際の大きな課題の一つとして、発光効率の向上が挙げられる。特に、携帯機器の表示素子への応用においては、低消費電力がポイントとなる。また、小型文字表示素子への応用においては、主として単純マトリクス駆動法が採用されるが、この方法では、高デューティ比で素子を極めて短時間に高輝度で光らせる必要があり、そのために電圧が高くなり、電力発光効

50

率が低下するという問題がある。

【 0 0 0 5 】

従来、電子の輸送能力が高い電子輸送材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等が報告されている。これらは昇華性が良好であり、真空蒸着後の膜質が優れた物質である反面、電子移動度は一般的な正孔輸送性物質の正孔移動度と比べると2桁ほど低く、十分とはいえなかった。

【 0 0 0 6 】

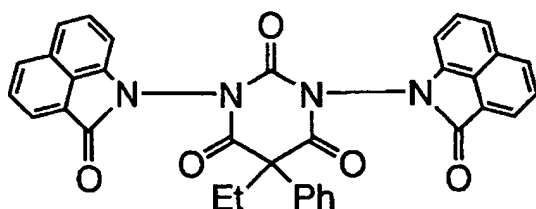
また、オキサジアゾール誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体等のうち特に分子量400未満の低分子量化合物は、高い電子移動度を示すものの、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が低く、結晶化しやすい等の理由で、電子輸送材料として単独で用いるのは困難であった。

【 0 0 0 7 】

ところで、非特許文献1には、下記式

【 0 0 0 8 】

【化8】



20

【 0 0 0 9 】

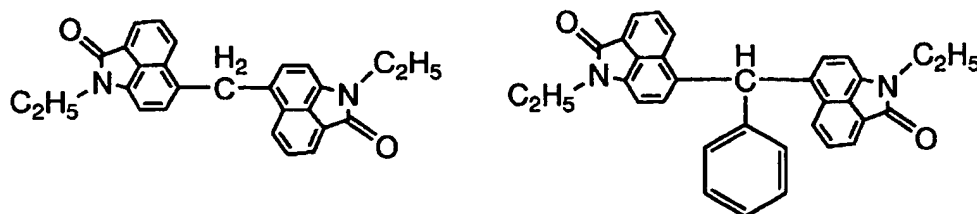
(式中、Etはエチル基を表し、Phはフェニル基を表す。)で表される色素が記載されている。この化合物は、一般的な色材、有機顔料、蛍光増白材等として使用できる旨記載されているが、この化合物の電荷輸送性やそれを利用することについては全く言及されていない。また、この化合物はN-N連結部位が熱安定性に欠けるため、有機電界発光素子に用いるために、仮に後述するように有機電界発光素子の層形成時に昇華による蒸着を行った場合には、分解するおそれがある。

【 0 0 1 0 】

また、特許文献1では、染料の中間体として下記化合物が記載されている。

【 0 0 1 1 】

【化9】



40

【 0 0 1 2 】

しかし、この文献にはこれらの化合物の電荷輸送性やそれを利用することについては全く記載されていない。また、これらの化合物は、2つのラクタム骨格を結合するメチレン基における水素原子、または3級炭素原子に結合した水素原子が熱安定性に欠けるため、化合物が酸化されやすい。そのため、有機電界発光素子などに使用した場合には素子の駆動寿命が短くなることが予想され、電荷輸送材料として利用する上では更なる改良が必要であると考えられる。

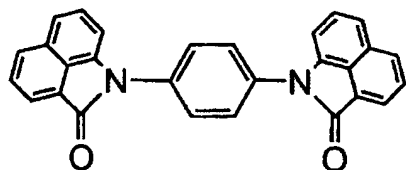
【 0 0 1 3 】

さらに、特許文献2では、下記化合物が染料中間体として有用である旨記載されている。

【 0 0 1 4 】

50

【化 1 0】



【 0 0 1 5】

しかし、この化合物についても電荷輸送性およびそれを利用することについては全く記載されていない。

10

【 0 0 1 6】

【非特許文献 1】

J. Heterocycl. Chem., 24 (5) 巻, 1381-90 頁,  
1987 年

【特許文献 1】

特開昭 58-103561 号公報

【特許文献 2】

特開昭 61-10555 号公報

【 0 0 1 7】

【発明が解決しようとする課題】

20

上述の理由から、陰極から注入された電子を効率よく発光層に輸送することが必要であり、発光効率が高かつ安定な素子を作製するための素子構造および材料に対して、更なる改良検討が望まれている。

【 0 0 1 8】

【課題が解決するための手段】

本発明者は上記実情に鑑み、発光効率および駆動安定性に優れた有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、特定の化合物を用いることにより上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

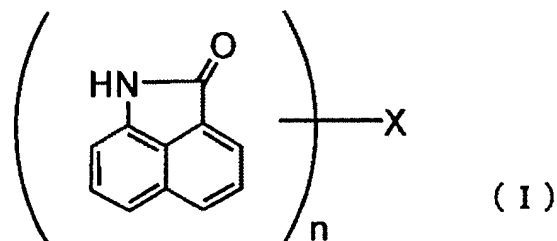
【 0 0 1 9】

すなわち、本発明は、請求項 1 に記載するように、一般式 (I)

30

【 0 0 2 0】

【化 1 1】



40

【 0 0 2 1】

(式中、X は n 価の連結基を表し、式中のラクタム骨格におけるいずれかのベンゼン環を構成する炭素原子または窒素原子と結合している。また、n は 2 または 3 を表す。なお、ラクタム骨格における X と結合していない炭素原子および窒素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1 分子中に含まれる n 個のラクタム骨格単位は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物を含有することを特徴とする電荷輸送材料を提供するものである。

【 0 0 2 2】

電荷輸送材料に用いるためには、電子を効率よく輸送できる化合物であることが必要であ 50



り、またこれを有機電界発光素子材料として用いるためには、安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有することが必要である。さらに、電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0023】

上記一般式 (I) で表されるラクタム骨格を有する化合物は、これらの要求特性をすべて満たすことができるため、目的とする発光色を高い純度で高効率に発光することが可能であり、更には駆動安定性にも優れた有機電界発光素子を実現することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の電荷輸送材料、有機電界発光素子材料および有機電界発光素子について詳細に説明する。

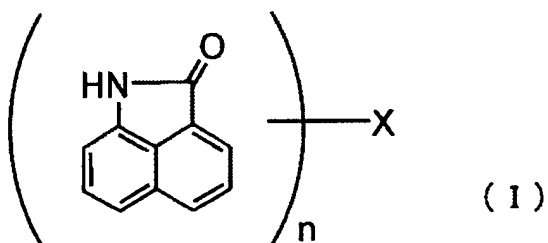
【0025】

〔1〕電荷輸送材料

本発明の電荷輸送材料は、一般式 (I)

【0026】

【化12】



【0027】

(式中、Xはn個の連結基を表し、式中のラクタム骨格におけるいずれかのベンゼン環を構成する炭素原子または窒素原子と結合している。また、nは2または3を表す。なお、ラクタム骨格におけるXと結合していない炭素原子および窒素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1分子中に含まれるn個のラクタム骨格単位は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物を含有することを特徴としている。

【0028】

上記一般式 (I) で表される化合物は、電子吸引性のラクタム骨格において、カルボニル基に隣接する窒素原子上の塩基性を低くするように設計されているので、酸化電位が上昇し、上記化合物の耐酸化性を向上させることにより酸化電位を安定化することができる。また、このように通常2000以下程度の分子量をもつ化合物の1分子中に特定のラクタム骨格を複数個有することにより、上記一般式 (I) で表される化合物は、十分に高いガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有しつつ、高い電子輸送能を実現することができるのである。このような一般式 (I) で表される化合物を含有していることにより、本発明の電荷輸送材料を用いてなる素子は、発光効率が高く、かつ、駆動安定性に優れた素子となるのである。

【0029】

以下、一般式 (I) で表される化合物について詳しく説明する。

【0030】

一般式 (I) において、2個または3個のラクタム骨格は連結基Xを介して結合しているが、連結基Xは、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子または窒素原子のうちいずれの原子と結合していてもよい。

【0031】

また、1分子中に含まれる複数個のラクタム骨格単位における連結基Xとの結合位置は、

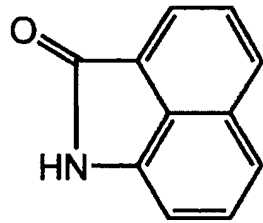
同一であっても異なってもよく、ラクタム骨格の有する置換基もまた、同一であっても異なってもよい。

【 0 0 3 2 】

なお、本発明において、ラクタム骨格（ラクタム骨格単位という場合もある。）とは、

【 0 0 3 3 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 3 4 】

の構造全体をいい、このラクタム骨格を構成する炭素原子または窒素原子のうちいずれが連結基 X と結合しているかを問わない。

【 0 0 3 5 】

上記一般式（ I ）において、1 分子中に含まれるラクタム骨格単位の数 n は、2 または 3 である。

【 0 0 3 6 】

20

分子の平面性が高いため、高い電荷輸送能が得られると考えられる点、および原料の種類が豊富であるため合成上の自由度が高い点では、n は 2 であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

一方、アモルファス性が高く、ガラス転移点（ T g ）も高いため、後述するように有機電界発光素子に使用した場合に、駆動安定性の高い素子が得られる点では、n は 3 であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

一般式（ I ）において、X は n 価の連結基を表す。連結基 X は、上記複数のラクタム骨格単位を結合するものであれば特に限定されるものではないが、芳香族炭化水素、芳香族複素環または脂肪族環式炭化水素由来の n 価の基を含む構造を有していることが好ましい。 30

【 0 0 3 9 】

これらの芳香族炭化水素、芳香族複素環および脂肪族環式炭化水素は、いずれも置換基を有していてもよい。このような置換基としては、一般式（ I ）において、ラクタム骨格が有するものとして後述する基等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の 6 員環の単環または 2 ～ 4 縮合環が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

芳香族複素環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、トリアジン環、オキサジアゾール環等の 5 ～ 6 員環の単環または 2 ～ 4 縮合環が挙げられる。 40

【 0 0 4 2 】

また、脂肪族環式炭化水素としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、シクロデカン環等の炭素数 3 ～ 10 の環が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

連結基 X は、上述した環由来の n 価の基そのものであっても、これらを複数組み合わせる基であっても、あるいは上述の n 価の基に上記以外の 2 価または 3 価の基を組み合わせる基であってもよい。

【 0 0 4 4 】

このような連結基 X の具体例としては、下記の基を挙げることができる。なお、連結基 X 50

はこれらの基に限定されるものではない。また、下記の基は、置換可能な部位に、 $R^3$ 、 $R^6$  またはラクタム骨格が有しうる任意の置換基として後述する各基を置換基として有していてもよく、また、これらの置換基は互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。

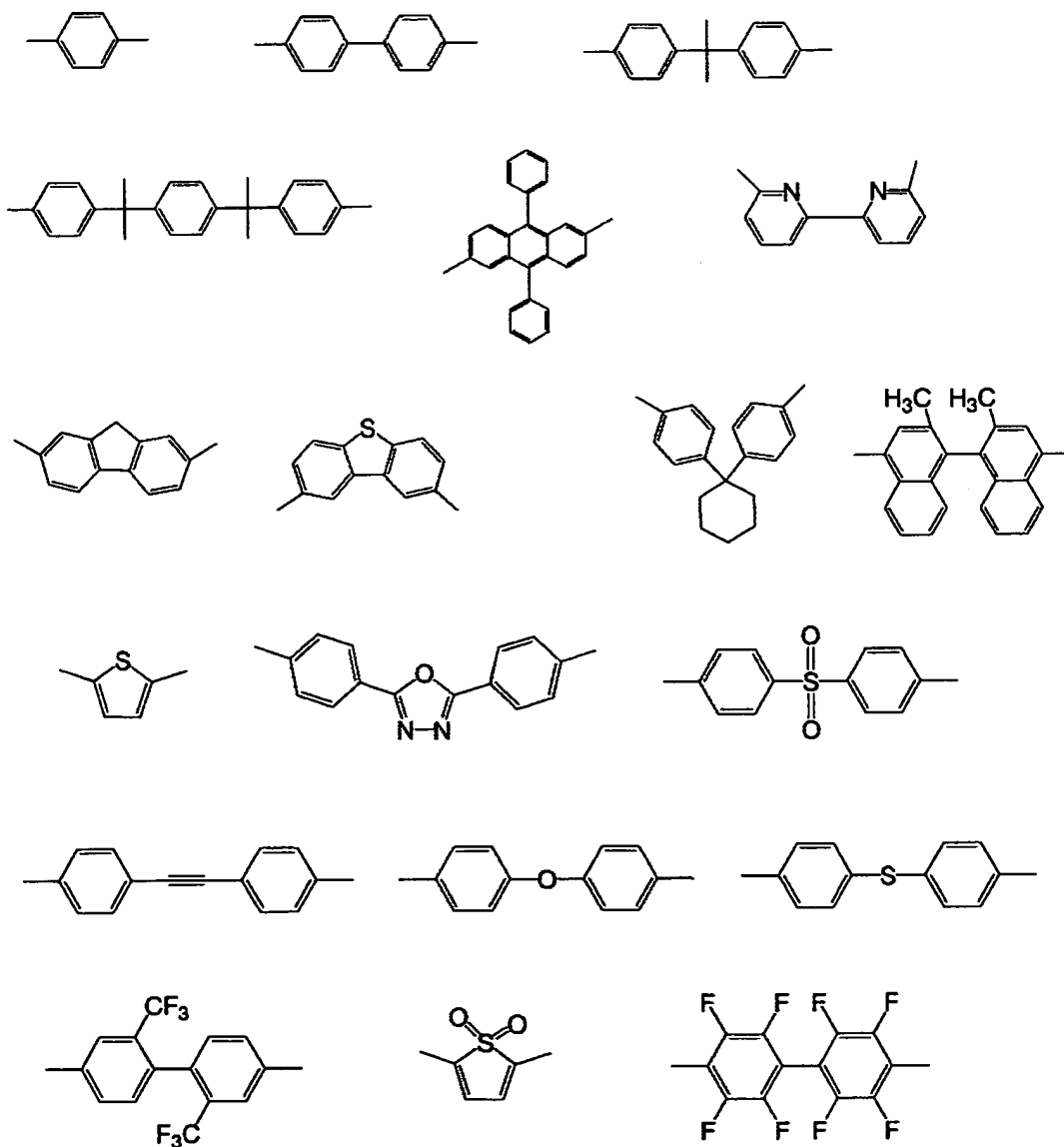
【 0 0 4 5 】

さらに、構造式中の芳香族炭化水素、芳香族複素環または脂肪族環式炭化水素由来の基の多くは、パラ位に結合手を有するものとして記載してあるが、本発明においてはメタ位やオルト位である基も採用することができる。

【 0 0 4 6 】

【 化 1 4 】

10



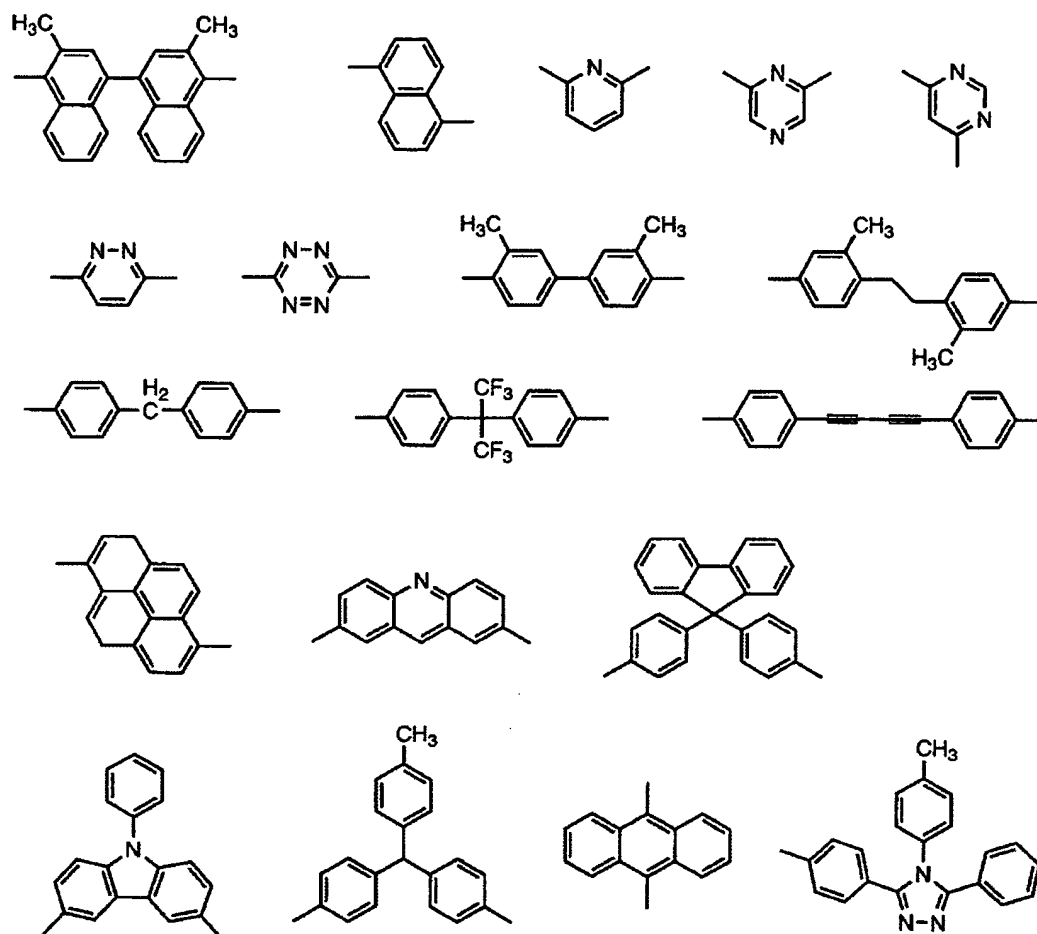
20

30

40

【 0 0 4 7 】

【 化 1 5 】

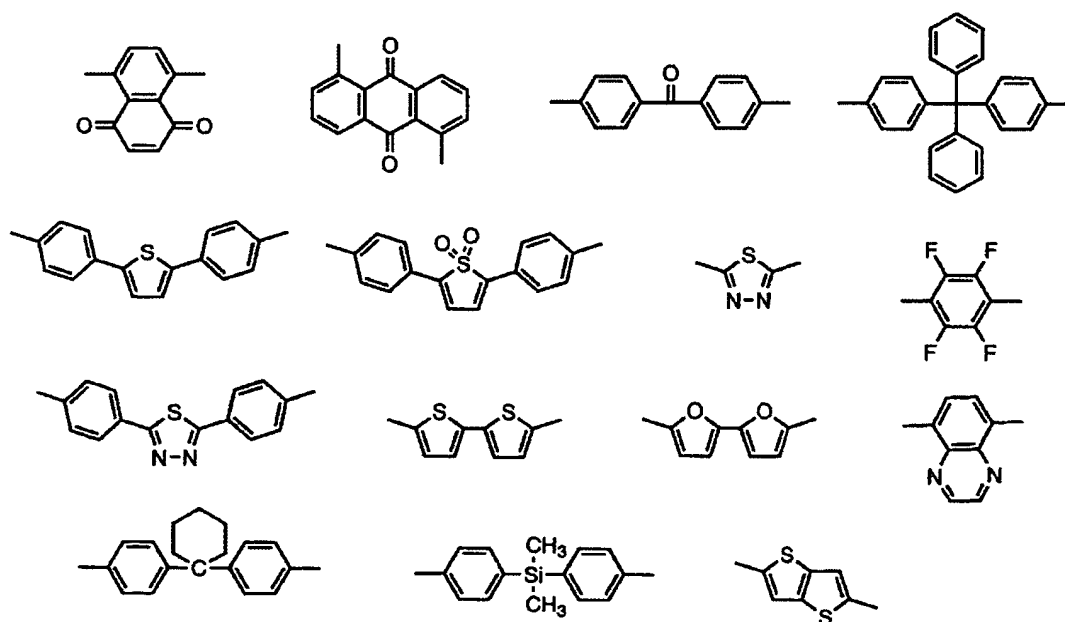


10

20

[ 0 0 4 8 ]

[ 化 1 6 ]

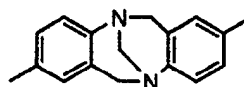
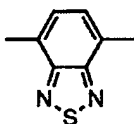
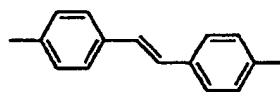
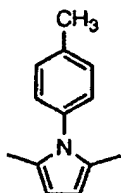
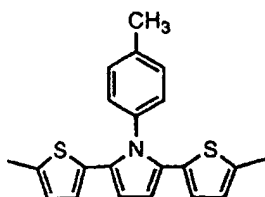


30

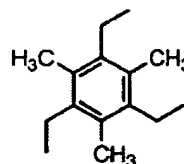
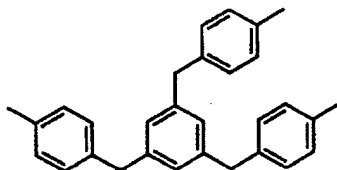
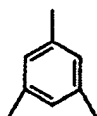
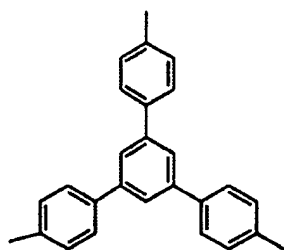
40

[ 0 0 4 9 ]

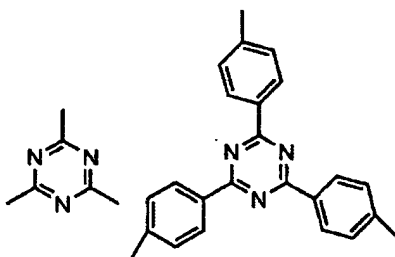
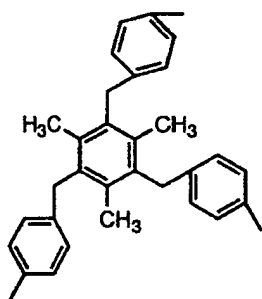
[ 化 1 7 ]



10



20



30

## 【 0 0 5 0 】

これらの連結基 X の中でも、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を含む基が好ましく、特にナフタレン環、ピナフチル環またはアントラセン環由来の基が好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

一般式 (1) において、ラクタム骨格における X と結合していない炭素原子および窒素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよい。

## 【 0 0 5 2 】

このような置換基としては、本発明の化合物の性能を損なわない限り特に限定されるものではないが、好ましくは、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基などの炭素数 1～6 のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基などの炭素数 7～30 の 40 アラルキル基；ビニル基などの炭素数 2～6 のアルケニル基；シアノ基；メトキシ基、エトキシ基などの炭素数 1～6 のアルコキシ基；フェノキシ基などの炭素数 6～30 のアリールオキシ基；ベンジロキシ基などの炭素数 7～30 のアラルキルオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基などの炭素数 1～6 のアルキル鎖を有するジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基部分を有するジアリールアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などの炭素数 7～30 のアラルキル基部分を有するジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基などの炭素数 1～6 のハロアルキル基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基などの炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基などの 5 または 6 員環の、単環または 2～4 縮合環からなる芳香族複素環 50

基等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

上記芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有する置換基としては、アルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基等が挙げられ、個々の基に関する具体例としては、任意の置換基として上述したものと同様の基が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

なお、一般式 ( I ) におけるこれらの任意の置換基は、各々隣接する置換基同士が互いに結合して、置換基を有していてもよい環を形成していてもよい。このように形成される環としては、例えば、ベンゼン環、シクロヘキサン環等の 5 ～ 7 員環を挙げることができる。

10

【 0 0 5 5 】

一般式 ( I ) において、ラクタム骨格における X と結合していない炭素原子が有する置換基として特に好ましいのは、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロアルキル基、ハロゲン原子である。

【 0 0 5 6 】

また、一般式 ( I ) において、ラクタム骨格における X と結合していない窒素原子が有する置換基として特に好ましいのは、無置換またはアルキル基もしくは芳香族炭化水素基で置換された芳香族炭化水素基、あるいはアルキル基であり、最も好ましいのは、フェニル基、ピフェニル基、トリル基、メチル基またはエチル基等である。

20

【 0 0 5 7 】

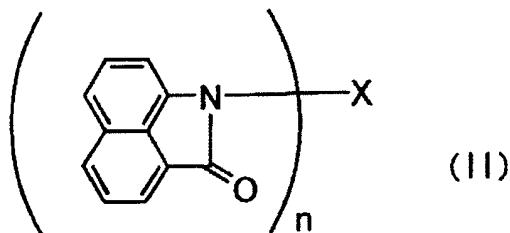
本発明においては、上記一般式 ( I ) で表される化合物の中でも、一般式 ( I I ) ～ ( I V ) で表される化合物であることが好ましい。以下、各化合物について説明する。

【 0 0 5 8 】

( 1 ) 一般式 ( I I )

【 0 0 5 9 】

【 化 1 8 】



30

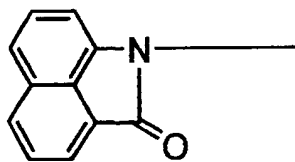
【 0 0 6 0 】

( 式中、X は n 個の連結基を表し、n は 2 または 3 を表す。なお、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1 分子中に含まれる n 個の下記構造

【 0 0 6 1 】

40

【 化 1 9 】



【 0 0 6 2 】

は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物。

【 0 0 6 3 】

50

一般式 ( I I ) で表される化合物は、連結基 X が、ラクタム骨格における窒素原子と結合していることを特徴としている。このように複数のラクタム骨格単位が、ラクタム骨格における窒素原子を介して結合していることにより、一般式 ( I I ) で表される化合物は、対称性が高く、光学的バンドギャップが広く、合成が比較的容易で化合物の設計上の自由度が高い。特に、一般式 ( I ) で表される化合物の中でも、一般式 ( I I ) で表される化合物は、平面性が比較的高く、電荷輸送能が高い分子構造が得られる点で好ましい。

【 0 0 6 4 】

一般式 ( I I ) における X、n は、一般式 ( I ) で述べたものと同じである。また、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子が任意に有する置換基も一般式 ( I ) で述べたものと同じである。これらの好ましい態様についても上述したとおりである。 10

【 0 0 6 5 】

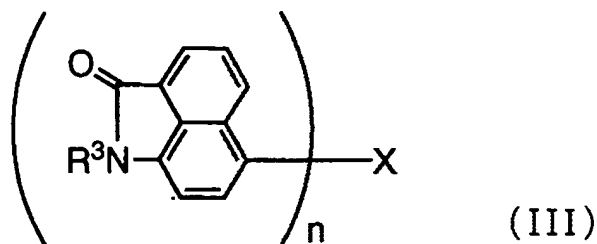
一般式 ( I I ) で表される化合物は、上記一般式 ( I ) で表される化合物の中でも、電荷輸送能が最も高いと考えられるため、電荷輸送材料として好ましく用いられる。特に、ラクタム骨格が同一平面内に存在するように、連結基 X として、ナフタレン骨格、ピナフチル骨格、ジフェニルアントラセン骨格を有することが好ましい。

【 0 0 6 6 】

( 2 ) 一般式 ( I I I )

【 0 0 6 7 】

【 化 2 0 】



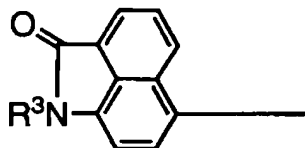
20

【 0 0 6 8 】

( 式中、X は n 個の連結基を表し、n は 2 または 3 を表し、R³ はアルキル基、アラルキル基、ハロアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有 30  
していてもよい芳香族複素環基を表す。なお、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1 分子中に含まれる n 個の下記構造

【 0 0 6 9 】

【 化 2 1 】



【 0 0 7 0 】

は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物。

【 0 0 7 1 】

一般式 ( I I I ) で表される化合物は、連結基 X が、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子の一つと結合しており、窒素原子上に置換基 R³ を有することを特徴としている。このように複数のラクタム骨格単位が、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子を介して結合していることにより、上記一般式 ( I I ) と同様に、対称性が高く、光学的バンドギャップが広く、合成が比較的容易で化合物の設計上の自由度が高い。特に、一般式 ( I ) で表される化合物の中でも、一般式 ( I I I ) で表される化合物 50

は、分子内に若干の非共役性を持たせて、分子の光学的バンドギャップの大きさを微調整することができる点で好ましい。

【0072】

一般式 (I I I) における X、n は、一般式 (I) で述べたものと同じである。また、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子が任意に有する置換基も一般式 (I) で述べたものと同じである。これらの好ましい態様についても上述したとおりである。

【0073】

一般式 (I I I) における R<sup>3</sup> としては、例えば、メチル基、エチル基などの炭素数 1～6 程度のアルキル基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基などの炭素数 6～30 程度の芳香族炭化水素基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基などの 5 または 6 員環の、単環または 2～4 縮合環からなる芳香族複素環基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などの炭素数 1～6 程度のハロアルキル基；ベンジル基などの炭素数 7～30 程度のアラルキル基等が挙げられる。

【0074】

上記芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有する置換基としては、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基などの炭素数 1～6 程度のアルキル基；ビニル基などの炭素数 2～6 程度のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの炭素数 2～6 程度のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基などの炭素数 1～6 程度のアルコキシ基；フェノキシ基などの炭素数 6～30 程度のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などの炭素数 7～30 程度のアラルキルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの炭素数 1～6 程度のアルキル鎖を有するジアルキルアミノ基；アセチル基などの炭素数 1～6 程度のアシル基；トリフルオロメチル基などの炭素数 1～6 程度のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0075】

R<sup>3</sup> として特に好ましいのは、無置換またはアルキル基もしくは芳香族炭化水素基で置換された芳香族炭化水素基、あるいはアルキル基であり、最も好ましくはフェニル基、ビフェニル基、トリル基、メチル基またはエチル基等である。

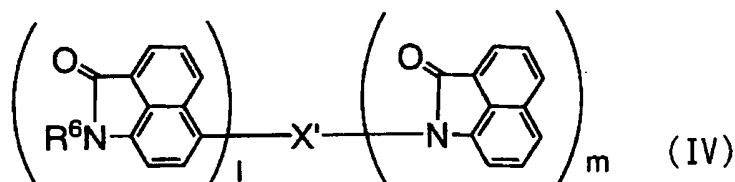
【0076】

(3) 一般式 (I V)

【0077】

30

【化22】



【0078】

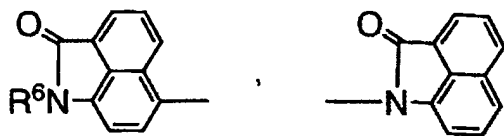
(式中、X' は n 価の連結基を表し、ラクタム骨格におけるいずれかのベンゼン環を構成する炭素原子または窒素原子と結合している。l および m は各々 1 または 2 であり、l + m = n (但し、n は 2 または 3 である。) である。R<sup>6</sup> はアルキル基、アラルキル基、ハロアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。なお、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1 分子中に複数個存在する下記構造

40

【0079】

【化23】





【 0 0 8 0 】

は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物。

【 0 0 8 1 】

一般式 ( I V ) で表される化合物は、連結基 X' を介して、連結基 X' との結合位置の異なる 2 種類のラクタム骨格単位が結合しており、そのうち一方のラクタム骨格における窒素原子が置換基 R<sup>6</sup> を有していることを特徴としている。一般式 ( I V ) で表される化合物は、このような構造を有することにより、一般式 ( I ) で表される化合物の中で最もアモルファス性が高い点で好ましい。

【 0 0 8 2 】

一般式 ( I V ) における X' としては、一般式 ( I ) における連結基 X と同じ基が例示できる。好ましい基についても、上記 X で述べたものと同じものを挙げることができる。

【 0 0 8 3 】

また、ラクタム骨格におけるベンゼン環を構成する炭素原子が任意に有する置換基も一般式 ( I ) で述べたものと同じである。これらの好ましい態様についても上述したとおりである。

【 0 0 8 4 】

一般式 ( I V ) において、 $1 + m = n$  であり、 $n$  は 2 または 3 であるから、 $1 + m = 2$  または 3 である。好ましくは  $1 = 1$  であり、 $m = 1$  または 2 であり、より好ましくは  $1 = m = 1$  である。上述した条件を満たすことにより、合成上の原料の選択性が高くなり、さらに化合物設計の自由度が高くなるからである。

【 0 0 8 5 】

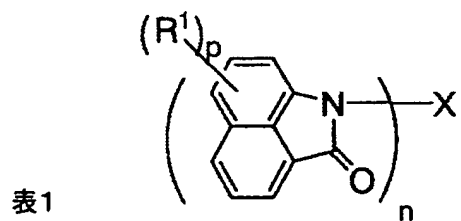
一般式 ( I V ) における R<sup>6</sup> としては、上記 R<sup>3</sup> で例示した基と同様の基を挙げる事ができる。R<sup>6</sup> として特に好ましい基も上記 R<sup>3</sup> と同様であり、R<sup>6</sup> として特に好ましいのは、無置換またはアルキル基もしくは芳香族炭化水素基で置換された芳香族炭化水素基、あるいはアルキル基であり、最も好ましくはフェニル基、ビフェニル基、トリル基、メチル基またはエチル基等である。

【 0 0 8 6 】

以下に一般式 ( I ) で表される化合物の好ましい具体例を表 1 ~ 表 3 に示すが、これらに限定されるものではない。なお、表中の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、ラクタム骨格が有する任意の置換基を表し、 $p$ 、 $q$  はその任意の数を表している。

【 0 0 8 7 】

【 表 1 】



| 化合物 No. | 連結基X | ラクタム骨格 | n |
|---------|------|--------|---|
| 1       |      |        | 2 |
| 2       |      |        | 2 |
| 3       |      |        | 2 |
| 4       |      |        | 2 |
| 5       |      |        | 2 |
| 6       |      |        | 2 |
| 7       |      |        | 2 |
| 8       |      |        | 2 |
| 9       |      |        | 2 |

10

20

30

40

【 0 0 8 8 】

【 表 2 】

|    |  |  |   |
|----|--|--|---|
| 10 |  |  | 2 |
| 11 |  |  | 2 |
| 12 |  |  | 2 |
| 13 |  |  | 2 |
| 14 |  |  | 2 |
| 15 |  |  | 2 |
| 16 |  |  | 2 |
| 17 |  |  | 2 |
| 18 |  |  | 2 |
| 19 |  |  | 2 |
| 20 |  |  | 2 |

10

20

30

40

【 0 0 8 9 】

【 表 3 】

|    |  |  |   |
|----|--|--|---|
| 21 |  |  | 2 |
| 22 |  |  | 2 |
| 23 |  |  | 2 |
| 24 |  |  | 2 |
| 25 |  |  | 2 |
| 26 |  |  | 2 |
| 27 |  |  | 2 |
| 28 |  |  | 2 |
| 29 |  |  | 2 |
| 30 |  |  | 2 |
| 31 |  |  | 3 |

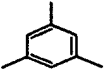
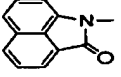
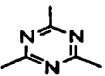
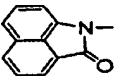
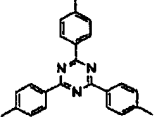
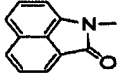
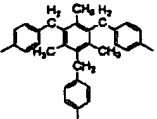
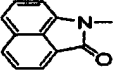
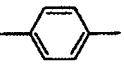
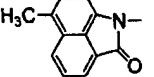
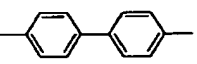
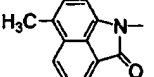
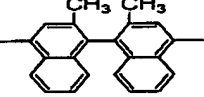
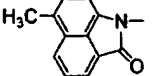
10

20

30

【 0 0 9 0 】

【 表 4 】

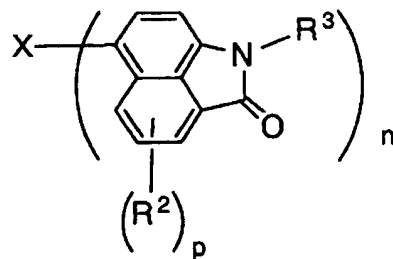
|    |  |   |   |
|----|--|---|---|
| 32 |   |  | 3 |
| 33 |   |  | 3 |
| 34 |   |  | 3 |
| 35 |   |  | 3 |
| 36 |   |  | 2 |
| 37 |   |  | 2 |
| 38 |  |  | 2 |

10


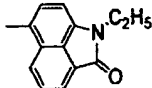
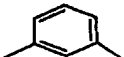
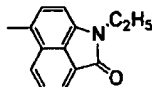
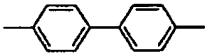
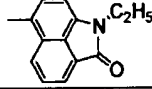
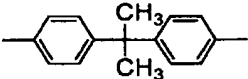
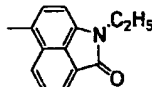
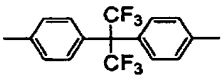
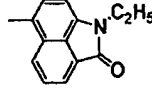
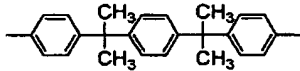
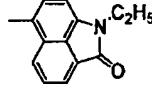
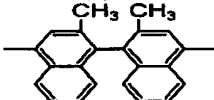
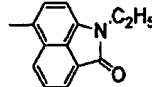
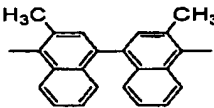
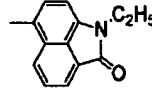
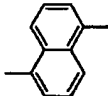
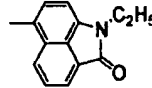
20

【 0 0 9 1 】

【 表 5 】



**表2**

| 化合物 No. | 連結基X  | ナタム骨格   | n |
|---------|---|---|---|
| 39      |    |    | 2 |
| 40      |    |    | 2 |
| 41      |    |    | 2 |
| 42      |    |    | 2 |
| 43      |    |    | 2 |
| 44      |  |  | 2 |
| 45      |  |  | 2 |
| 46      |  |  | 2 |
| 47      |  |  | 2 |

10

20

30

40

|    |  |  |   |
|----|--|--|---|
| 48 |  |  | 2 |
| 49 |  |  | 2 |
| 50 |  |  | 2 |
| 51 |  |  | 2 |
| 52 |  |  | 2 |
| 53 |  |  | 2 |
| 54 |  |  | 2 |
| 55 |  |  | 2 |
| 56 |  |  | 2 |
| 57 |  |  | 2 |
| 58 |  |  | 2 |

10

20

30

40

【 0 0 9 3 】

【 表 7 】

|    |  |  |   |
|----|--|--|---|
| 59 |  |  | 2 |
| 60 |  |  | 2 |
| 61 |  |  | 2 |
| 62 |  |  | 2 |
| 63 |  |  | 2 |
| 64 |  |  | 2 |
| 65 |  |  | 2 |
| 66 |  |  | 2 |
| 67 |  |  | 2 |
| 68 |  |  | 2 |
| 69 |  |  | 3 |

10

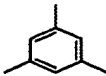
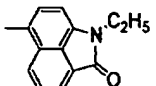
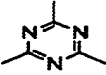
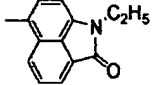
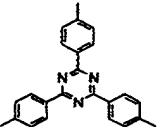
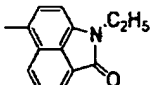
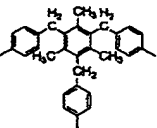
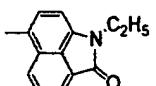
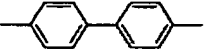
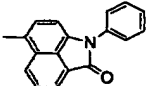
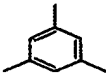
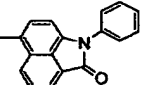
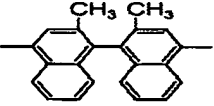
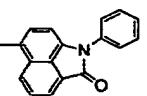
20

30

【 0 0 9 4 】

【 表 8 】



|    |  |  |   |
|----|--|--|---|
| 70 |   |   | 3 |
| 71 |   |   | 3 |
| 72 |   |   | 3 |
| 73 |   |   | 3 |
| 74 |   |   | 2 |
| 75 |   |   | 3 |
| 76 |  |  | 2 |

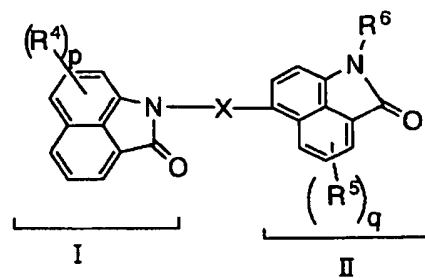
10

20

【 0 0 9 5 】

【 表 9 】

表3



| 化合物 No. | 連結基X | ラクタム骨格 I | ラクタム骨格 II |
|---------|------|----------|-----------|
| 77      |      |          |           |
| 78      |      |          |           |
| 79      |      |          |           |
| 80      |      |          |           |
| 81      |      |          |           |
| 82      |      |          |           |
| 83      |      |          |           |
| 84      |      |          |           |
| 85      |      |          |           |

10

20

30

40

【 0 0 9 6 】

【 表 1 0 】

|    |  |  |  |
|----|--|--|--|
| 86 |  |  |  |
| 87 |  |  |  |
| 88 |  |  |  |
| 89 |  |  |  |
| 90 |  |  |  |
| 91 |  |  |  |
| 92 |  |  |  |
| 93 |  |  |  |
| 94 |  |  |  |
| 95 |  |  |  |
| 96 |  |  |  |

10

20

30

40

【 0 0 9 7 】

【 表 1 1 】

|     |  |  |  |
|-----|--|--|--|
| 97  |  |  |  |
| 98  |  |  |  |
| 99  |  |  |  |
| 100 |  |  |  |
| 101 |  |  |  |
| 102 |  |  |  |
| 103 |  |  |  |
| 104 |  |  |  |
| 105 |  |  |  |
| 106 |  |  |  |
| 107 |  |  |  |

10

20

30

【 0 0 9 8 】

【 表 1 2 】

|     |  |  |  |
|-----|--|--|--|
| 108 |  |  |  |
| 109 |  |  |  |

40

【 0 0 9 9 】

このような一般式 ( I ) で表される化合物は、公知の方法により製造することができる。

例えば、ジヨード体とラクタムとを U l l m a n n 反応により合成する。あるいは、ラク 50

タム環の窒素原子のパラ位にモノプロモ化を行った後、リチオ化、ホウ素化を行い、ホウ酸誘導体を合成する。ジヨード体とこうして得られたホウ酸誘導体とをSuzuki-Miyaura反応によりカップリングを行う等、種々の方法により製造することができる。

#### 【0100】

一般式(I)で表される化合物の分子量は、通常、下限が400、好ましくは650であり、上限は通常2000、好ましくは1500である。下限値を下回るとTgの低下により熱安定性が低下したり、アモルファス性の低下により結晶性が向上し、膜安定性が低下する場合がある。一方、上限を超えると蒸着による成膜が困難になる場合がある。

#### 【0101】

本発明の電荷輸送材料は、このような一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするものであり、一般式(I)で表される化合物としては上記一般式(II)ないし(IV)で表される化合物が好ましく挙げられるが、これらの一般式(I)で表される化合物の中でも、本発明の電荷輸送材料として最も好ましく用いられるのは、電荷輸送能が最も高いと考えられる一般式(II)で表される化合物である。特に、ラクタム骨格が略同一平面内に位置する、あるいはラクタム骨格が形成する平面が分子間で重なることにより電荷輸送能が高くなるピナフチル環や、アントラセン環(とりわけジフェニルアントラセン)に代表される芳香族多環由来の連結基Xを有する化合物が好ましい。

10

#### 【0102】

また、本発明の電荷輸送材料において含有される一般式(I)で表される化合物は、1種単独でもよく2種以上を組み合わせ用いることもできる。

20

#### 【0103】

このような本発明の電荷輸送材料は、電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等に好適に使用できる。

#### 【0104】

##### 〔2〕有機電界発光素子材料

本発明の有機電界発光素子材料は、上記一般式(I)ないし(IV)までのいずれかの式で表される化合物(以下、本発明のラクタム系化合物という。)を含有することを特徴としている。このように本発明のラクタム系化合物を用いることにより、耐熱性に優れ、長期間安定に駆動(発光)する有機電界発光素子を得ることができる。

30

#### 【0105】

本発明の有機電界発光素子材料は、高い電荷輸送能が要求される用途であれば有機電界発光素子におけるいずれの構成材料として使用することもできるが、それらの中でも発光層または電子輸送層の材料として使用するのが好ましい。

#### 【0106】

このような電荷輸送材料または有機電界発光素子材料における本発明のラクタム系化合物の含有量や他の成分の種類等は特に限定されるものではなく、それぞれの用途に応じて適宜選択することができる。本発明の電荷輸送材料または有機電界発光素子材料を有機電界発光素子の発光層または電子輸送層に用いる場合については、後述する有機電界発光素子において詳しく説明する。

40

#### 【0107】

##### 〔3〕有機電界発光素子

次に、本発明の有機電界発光素子について説明する。

#### 【0108】

本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極、発光層および陰極が順次積層されてなり、本発明のラクタム系化合物を含有する層を有することを特徴としている。中でも、本発明のラクタム系化合物を含有する層を、発光層として、または陰極と発光層との間の電子輸送性の層として有する場合が好ましく、電子輸送性の層として有する場合が特に好ましい。

#### 【0109】

50

本発明の有機電界発光素子においては、同一の層内に本発明のラクタム系化合物が２種以上含有されていてもよい。また、２以上の層に本発明のラクタム系化合物が含有されている場合、これらの層に含有される該化合物は同一のものであっても異なるものであってもよい。

#### 【 0 1 1 0 】

なお、本発明の有機電界発光素子において、陰極－発光層間に設けられた層が２つ以上の場合は、陰極に接している層を「電子注入層」、それ以外の層を総称して「電子輸送層」と称す。また、陰極－発光層間に設けられた層のうち、発光層の陰極側界面に接する層を指して、特に「正孔阻止層」と称する場合がある。

#### 【 0 1 1 1 】

以下に、図面を参照して、本発明のラクタム系化合物を電子輸送層に含有する場合を例に、本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

#### 【 0 1 1 2 】

図１は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、１は基板、２は陽極、４は正孔輸送層、５は発光層、７は電子輸送層、８は陰極を各々表す。

#### 【 0 1 1 3 】

基板１は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

#### 【 0 1 1 4 】

基板１上には陽極２が設けられるが、陽極２は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび／またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ（３－メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極２の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板１上に塗布することにより陽極２を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板１上に薄膜を形成したり、基板１上に導電性高分子を塗布して陽極２を形成することもできる（App l . P h y s . L e t t . , 6 0 巻, 2 7 1 1 頁, 1 9 9 2 年）。

#### 【 0 1 1 5 】

陽極２は異なる材料からなる層を積層して形成された積層構造であってもよい。

#### 【 0 1 1 6 】

陽極２の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、６０％以上、好ましくは８０％以上とすることが望ましく、この場合厚みは、通常５ｎｍ以上、好ましくは１０ｎｍ以上であり、また通常１０００ｎｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以下程度である。不透明でよい場合は陽極２は基板１と同一でもよい。

#### 【 0 1 1 7 】

図１に示す構成の素子において、陽極２の上には正孔輸送層４が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要

求される。また、発光層 5 に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、 $T_g$ として 85℃以上の値を有する材料が望ましい。

#### 【 0 1 1 8 】

このような正孔輸送材料としては、例えば、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平 5-234681 号公報）、4, 4', 4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lum. , 72-74 巻、985 頁、1997 年）10、トリフェニルアミンの四量体からなる芳香族アミン化合物（Chem. Commun. , 2175 頁、1996 年）、2, 2', 7, 7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9, 9'-スピロピフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91 巻、209 頁、1997 年）等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、複数種混合して用いてもよい。

#### 【 0 1 1 9 】

上記の化合物以外に、正孔輸送層 4 の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平 7-53953 号公報）、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン（Polym. Adv. Tech. , 7 巻、33 頁、1996 年）等の高分子材料が挙げられる。20

#### 【 0 1 2 0 】

正孔輸送層 4 は、スプレー法、印刷法、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法などの通常の塗布法や、インクジェット法、スクリーン印刷法など各種印刷法等の湿式成膜法や、真空蒸着法などの乾式成膜法で形成することができる。

#### 【 0 1 2 1 】

塗布法の場合は、正孔輸送材料の 1 種または 2 種以上を、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、適当な溶剤に溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極 2 上に塗布し、乾燥して正孔輸送層 4 を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50 重量%以下が好ましい。30

#### 【 0 1 2 2 】

真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで  $10^{-4}$  Pa 程度にまで排気した後、るつぼを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、るつぼと向かい合って置かれた、陽極 2 が形成された基板 1 上に正孔輸送層 4 を形成させる。

#### 【 0 1 2 3 】

正孔輸送層 4 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。40

#### 【 0 1 2 4 】

図 1 に示す素子において、正孔輸送層 4 の上には発光層 5 が設けられる。発光層 5 は、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて電子輸送層 7 を移動する電子との再結合により励起されて強い発光を示す発光性化合物より形成される。

#### 【 0 1 2 5 】

発光層 5 に用いられる発光性化合物としては、安定な薄膜形状を有し、固体状態で高い発光（蛍光または燐光）量子収率を示し、正孔および／または電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。さらに電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。50

## 【 0 1 2 6 】

このような条件を満たし、蛍光を発する発光層を形成する材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、特開平2-222484号公報）、ビススチリルアアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報）、（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾチアゾールの金属錯体（特開平8-315983号公報）、シロール誘導体、等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔輸送層上に積層される。また、前述の正孔輸送層材料のうち、発光性を有する芳香族アミン系化合物も発光層材料として用いることができる。

10

## 【 0 1 2 7 】

本発明のラクタム系化合物は、電荷輸送能に加えてこのような発光性が要求される発光層材料（ホスト材料）として使用することもできる。発光層に、後述するように蛍光発光性や燐光発光性を示す化合物（ドーパント）を含有させる場合、ドーパントのHOMO-LUMOレベルが、ホストのHOMO-LUMOレベル内に入っているときに、効率よくドーパントを発光させることができる。本発明のラクタム系化合物は、優れた電子輸送性、発光性と広いバンドギャップを有するため、ドーパントの選択肢が広い点からも、発光層材料として好適である。本発明のラクタム系化合物を発光層材料として使用する場合、該化合物のみからなる発光層としてもよく、該化合物をホスト材料として使用することもできる。ホスト材料として使用する場合、具体的には、本発明のラクタム系化合物をホスト材料とし、蛍光色素または燐光材料をドーパント材料として含有させることにより発光層を形成する。この際にドーパント材料を適宜選択することにより、青色から赤色への波長変換の実現や発光効率の向上を図ることができる。本発明のラクタム系化合物は、高い電子輸送能を有することから、特に正孔輸送性のドーパントと組み合わせることにより、両極性の発光層とすることができる。

20

## 【 0 1 2 8 】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）等が行われている。このドーピング手法は、発光層5にも適用でき、ドーピング材料としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

30

## 【 0 1 2 9 】

上記のドーピング用蛍光色素以外にも、ホスト材料に応じて、レーザー研究, 8巻, 694頁, 803頁, 958頁（1980年）；同9巻, 85頁（1981年）、に列挙されている蛍光色素などが発光層用のドーピング材料として使用することができる。

40

## 【 0 1 3 0 】

ホスト材料に対して上記蛍光色素がドーピングされる量は、 $10^{-3}$ 重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましい。また10重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましい。下限値を下回ると素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、上限値を超えると濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

## 【 0 1 3 1 】

一方、燐光発光を示す発光層は、通常、燐光性ドーパントとホスト材料を含んで形成される。燐光性ドーパントとしては、例えば周期表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体が挙げられ、該金属錯体のT1（最低励起三重項準位）より高いT1を有する電荷輸送性有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。

50



## 【 0 1 3 2 】

周期表 7 ないし 1 1 族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む燐光性有機金属錯体における該金属としては、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、および金が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記一般式 (V) または一般式 (VI) で表される化合物が挙げられる。

## 【 0 1 3 3 】

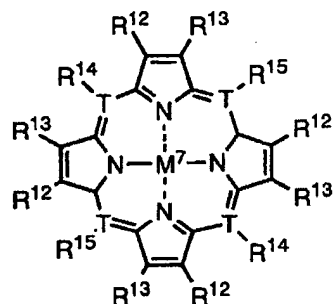
$ML_n - jL' - j$  (V)

(式中、M は金属、n は該金属の価数を表す。L および L' は二座配位子を表す。j は 0 または 1 または 2 を表す。)

## 【 0 1 3 4 】

10

## 【 化 2 4 】



(VI)

20

## 【 0 1 3 5 】

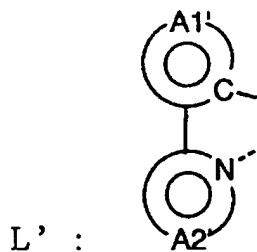
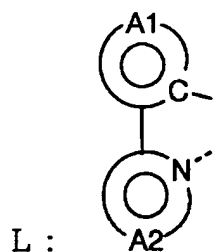
(式中、M' は金属、T は炭素原子または窒素原子を表す。T が窒素原子の場合は R' 4、R' 5 はなく、T が炭素原子の場合は R' 4、R' 5 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。R' 2、R' 3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、互いに連結して環を形成してもよい。)

30

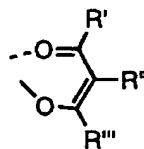
一般式 (V) 中の二座配位子 L および L' はそれぞれ以下の部分構造を有する配位子を示す。

## 【 0 1 3 6 】

## 【 化 2 5 】



または



40

## 【 0 1 3 7 】

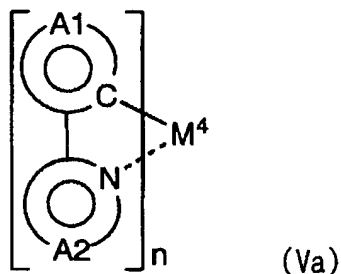
(環 A 1 および環 A 1' は各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、置換基を有していてもよい。環 A 2 および環 A 2' は含窒素芳香族複素環基を表し、置換基を有していてもよい。R'、R'、および R' は各々ハロゲン原子；アルキル基；アルケニル基；アルコキシカルボニル基；メトキシ基；アルコキシ基；アリールオキシ基；ジアルキルアミノ基；ジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アシル基；ハロアルキル基またはシアノ基を表す。)

50

一般式 (V) で表される化合物として、さらに好ましくは下記一般式 (V a) 、 (V b) 、 (V c) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 3 8 】

【 化 2 6 】



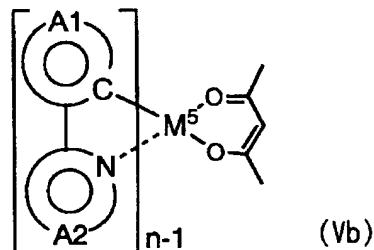
10

【 0 1 3 9 】

(式中、 $M^4$  は金属、 $n$  は該金属の価数を表す。環 A 1 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表し、環 A 2 は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【 0 1 4 0 】

【 化 2 7 】



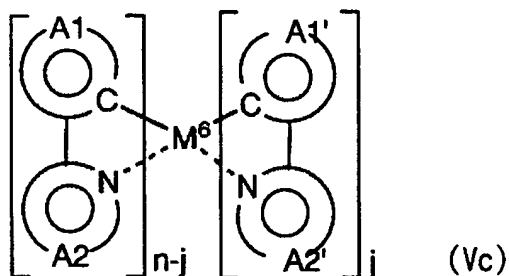
20

【 0 1 4 1 】

(式中、 $M^5$  は金属、 $n$  は該金属の価数を表す。環 A 1 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、環 A 2 は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【 0 1 4 2 】

【 化 2 8 】



40

【 0 1 4 3 】

(式中、 $M^6$  は金属、 $n$  は該金属の価数を表し、 $j$  は 0 または 1 または 2 を表す。環 A 1 および環 A 1' は各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、環 A 2 および環 A 2' は各々独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

一般式 (V a) 、 (V b) 、 (V c) で表される化合物の環 A 1 および環 A 1' として、好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、フリ 50

ル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、またはカルバゾリル基が挙げられる。

【0144】

環A2および環A2'として、好ましくは、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、またはフェナントリジル基が挙げられる。

【0145】

一般式(Va)、(Vb)および(Vc)で表される化合物が有していてもよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリアルアミノ基；カルバゾリル基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられ、これらは互いに連結して環を形成してもよい。

【0146】

なお、環A1が有する置換基と環A2が有する置換基が結合、または環A1'が有する置換基と環A2'が有する置換基が結合して、一つの縮合環を形成してもよく、このような縮合環としては7、8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。

【0147】

環A1、環A1'、環A2および環A2'の置換基として、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ジアリアルアミノ基、またはカルバゾリル基が挙げられる。

【0148】

式(Va)、(Vb)におけるM<sup>4</sup>ないしM<sup>5</sup>として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられる。

【0149】

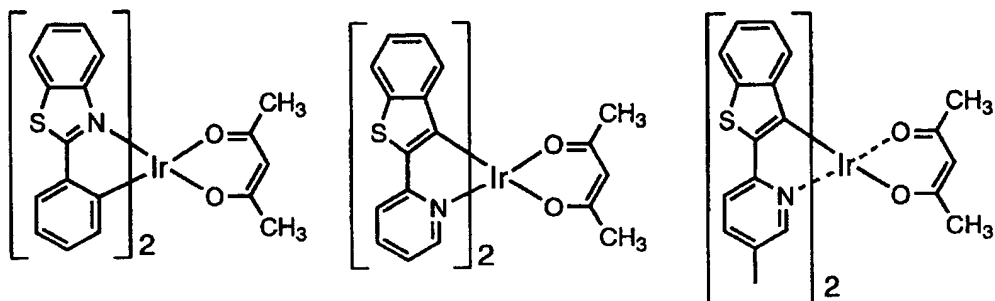
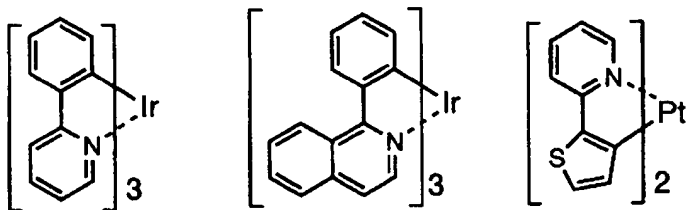
式(VI)におけるM<sup>7</sup>として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられ、特に好ましくは、白金、パラジウム等の2価の金属が挙げられる。

【0150】

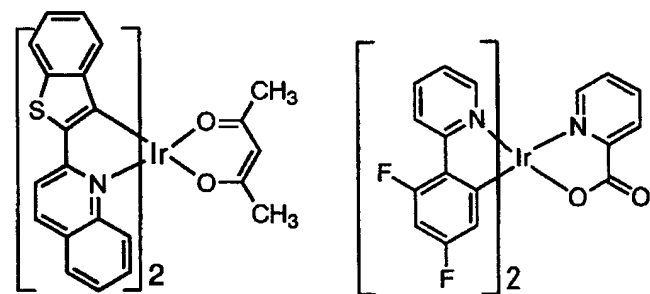
上記一般式(V)、(Va)、(Vb)および(Vc)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

【0151】

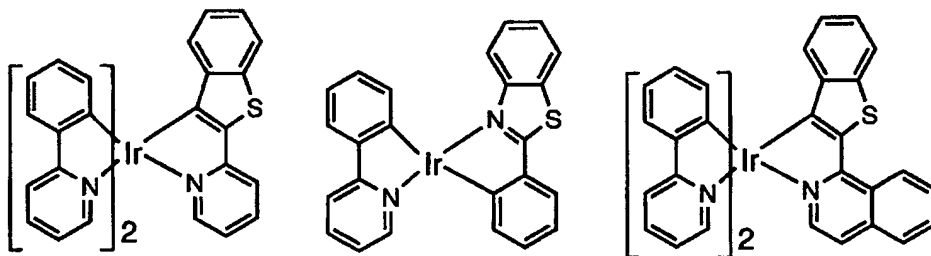
【化29】



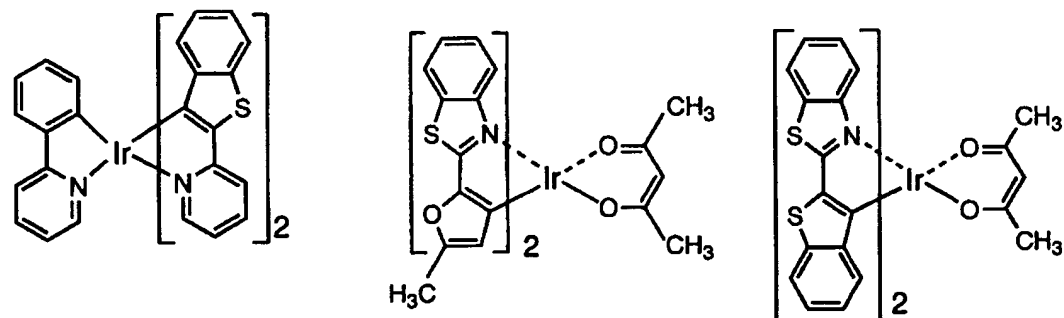
10



20



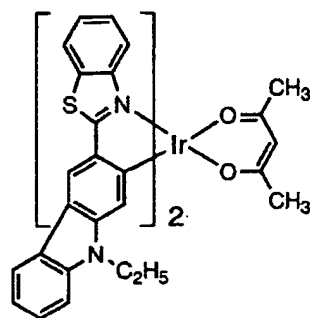
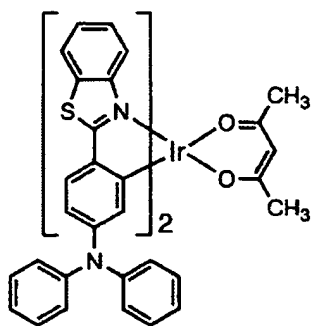
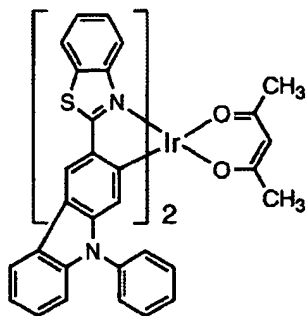
30



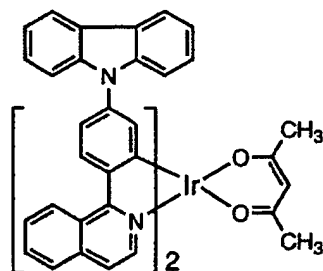
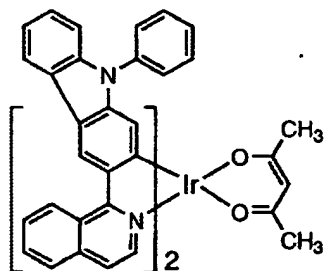
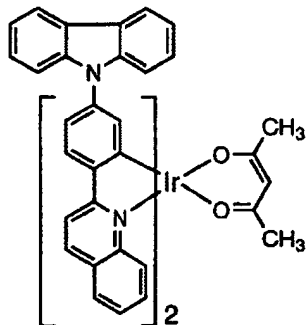
40

【 0 1 5 2 】

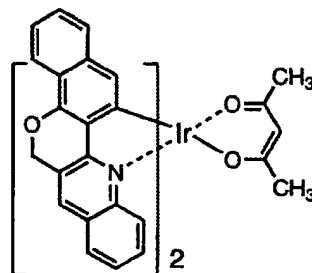
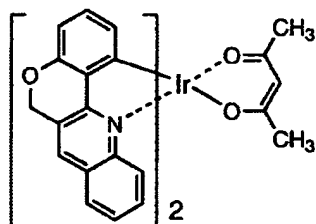
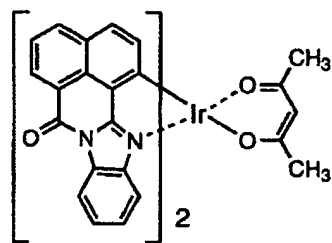
【 化 3 0 】



10



20



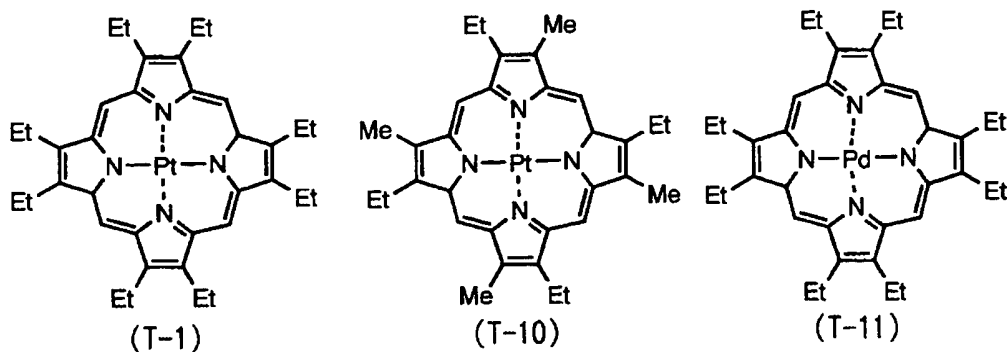
30

【 0 1 5 3 】

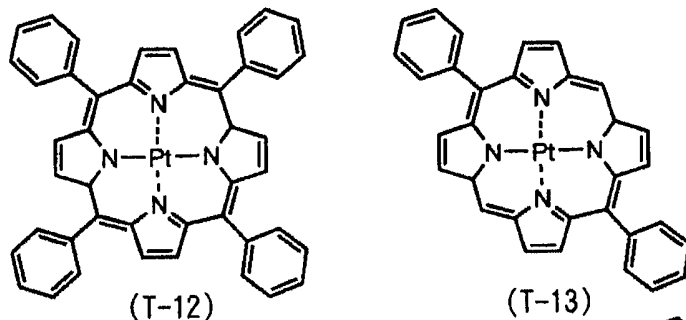
上記一般式 ( V I ) で表される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

【 0 1 5 4 】

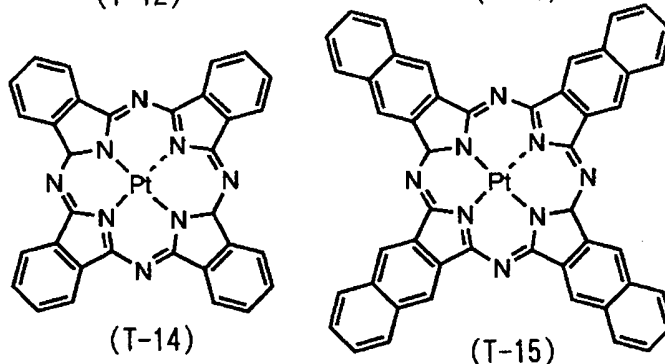
【 化 3 1 】



10



20



30

## 【 0 1 5 5 】

燐光発光を示す発光層に使用されるホスト材料としては、蛍光発光を示す発光層に使用されるホスト材料として前述した材料の他に、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体 (WO 00/70655号公報)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム (USP 6,303,238号公報)、2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリル)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール] (Appl. Phys. Lett., 78巻, 1622頁, 2001年)、ポリビニルカルバゾール (特開2001-257076号公報) 等が挙げられる。

## 【 0 1 5 6 】

さらに本発明の有機電界発光素子における発光層は、ホスト材料および燐光性ドーパントと共に、前述の蛍光色素を含有していてもよい。

40

## 【 0 1 5 7 】

発光層中にドーパントとして含有される有機金属錯体の量は、0.1重量%以上が好ましく、また30重量%以下が好ましい。0.1重量%以下では素子の発光効率の向上に寄与できない場合があり、30重量%を超えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の理由で濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

## 【 0 1 5 8 】

燐光発光を示す発光層における燐光性ドーパントの量は、従来の蛍光(1重項)を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素(ドーパント)の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。また燐光性ドーパントと共に蛍光色素が発光層中に含有される場合、

50

該蛍光色素の量は、0.05重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましい。  
また10重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましい。

【0159】

発光層5の膜厚は、通常3nm以上、好ましくは5nm以上であり、また通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

【0160】

発光層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができる。上述の蛍光色素および／または燐光色素（燐光性ドーパント）を発光層のホスト材料にドーブする方法を以下に説明する。

【0161】

塗布の場合は、前記発光層ホスト材料と、ドーブ用色素、さらに必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法などの方法により正孔輸送層4上に塗布し、乾燥して発光層5を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔／電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

10

【0162】

真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料を真空容器内に設置されたるつばに入れ、ドーブする色素を別のるつばに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-6}$  Torr程度にまで排気した後、各々のるつばを同時に加熱して蒸発させ、るつばと向かい合って置かれた基板上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のるつばを用いて蒸発させてもよい。

20

【0163】

上記各ドーパントが発光層中にドーブされる場合、発光層の膜厚方向において均一にドーブされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーブしたり、逆に、電子輸送層または正孔阻止層界面近傍にドーブしてもよい。

【0164】

発光層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

30

【0165】

なお発光層5は、本発明の性能を損なわない範囲で上記以外の成分を含んでいてもよい。

【0166】

図1に示す素子において、発光層5の上には電子輸送層7が設けられる。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0167】

このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルピフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

40

【0168】

本発明のラクタム系化合物は、この電子輸送層7の材料として使用することが好ましい。その場合、本発明のラクタム系化合物のみを使用して電子輸送層7を形成してもよいし、該化合物の優れた効果を損なわない範囲で、前述した各種公知の材料を併用してもよい。

50

## 【 0 1 6 9 】

電子輸送層 7 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 200 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

## 【 0 1 7 0 】

電子輸送層 7 は、正孔輸送層 4 と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光層 5 または正孔阻止層 6 上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

## 【 0 1 7 1 】

陰極 8 は、電子輸送層 7 を介して発光層 5 に電子を注入する役割を果たす。陰極 8 として用いられる材料は、前記陽極 2 に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面に  $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等の極薄絶縁膜 (0.1 ~ 5 nm) を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である (Appl. Phys. Lett., 70 巻, 152 頁, 1997 年; 特開平 10-74586 号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44 巻, 1245 頁, 1997 年)。陰極 8 の膜厚は通常、陽極 2 と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

## 【 0 1 7 2 】

素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、図 3 に示すように、発光層 5 の陰極側界面に接するように、正孔阻止層 6 が設けられていてもよい。

## 【 0 1 7 3 】

正孔阻止層は、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送する役割を果たすことができる化合物より形成されることが好ましい。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層 6 は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

## 【 0 1 7 4 】

この様な正孔阻止層に使用される材料としては、例えばトリス (5, 7-ジクロール-8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム (特開平 2-195683 号公報)、2, 2', 2''-(1, 3, 5-フェニレン) トリス (1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール) TPBI (特開平 10-106749 号公報)、2, 9-ジエチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン (BCP) 等が挙げられる。

## 【 0 1 7 5 】

本発明の素子において、この正孔阻止層の材料として、本発明のラクタム系化合物を用いてもよい。該化合物は正孔阻止層中に、単独で用いてもよいし、複数種併用してもよい。更に、上述したものに代表される、各種公知の正孔阻止機能を有する化合物を併用してもよい。

## 【 0 1 7 6 】

正孔阻止層 6 に本発明のラクタム系化合物を使用した場合、前述の電子輸送層 7 にも本発明の化合物を使用してもよいし、また正孔阻止層 6 または電子輸送層 7 のいずれか一方にのみに本発明の化合物を使用し、他方はそれ以外の、公知の電子輸送材料や正孔阻止材料を使用して形成してもよい。

## 【 0 1 7 7 】

本発明の素子において、正孔阻止層 6 または電子輸送層 7 に本発明のラクタム系化合物を使用した場合、これらの本発明のラクタム系化合物を含有する層のイオン化ポテンシャル



は発光層のイオン化ポテンシャル（発光層がホスト材料とドーパントを含んでいる場合にはホスト材料のイオン化ポテンシャルを表す。以下同じ。）より  $0.1 \text{ eV}$  以上大きいことが好ましい。

【0178】

また、本発明のラクタム系化合物は発光層材料として使用することも可能である。その場合には、正孔阻止層6または電子輸送層7に使用できる材料として上述した公知材料に代表される、その他の電子輸送性材料や正孔阻止材料の中から、該ラクタム系化合物よりも  $0.1 \text{ eV}$  以上大きなイオン化ポテンシャルを有する材料を選択して使用することが好ましい。

【0179】

10

さらに、本発明の有機電界発光素子において、発光層とこれに接して設けられる正孔阻止層の両方に、本発明のラクタム系化合物を使用しても良い。この場合、上記一般式(I)ないし(I'V)のいずれかで表される化合物よりなる群から、イオン化ポテンシャルの差が  $0.1 \text{ eV}$  以上である化合物を選択し、発光層と正孔阻止層に各々使用すればよい。

【0180】

本発明における正孔阻止層のイオン化ポテンシャルは発光層のイオン化ポテンシャルより  $0.1 \text{ eV}$  以上大きいことが好ましい。イオン化ポテンシャルは物質のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義される。イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接定義されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合、例えば飽和甘コウ電極（SCE）を基準電極として用いたとき、

20

イオン化ポテンシャル＝酸化電位（vs. SCE）+  $4.3 \text{ eV}$

で定義される。（“Molecular Semiconductors”，Springer-Verlag，1985年、98頁）。

【0181】

さらに、本発明で用いられる正孔阻止層の電子親和力（EA）は、発光層の電子親和力（発光層がホスト材料とドーパントを含んでいる場合にはホスト材料の電子親和力）と比較して同等以上であることが好ましい。電子親和力もイオン化ポテンシャルと同様に真空準位を基準として、真空準位にある電子が物質のLUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。電子親和力は、上述のイオン化ポテンシャルから光学的バンドギャップを差し引いて求められるか、電気化学的な還元電位から下記の式で同様に求められる。

30

【0182】

電子親和力＝還元電位（vs. SCE）+  $4.3 \text{ eV}$

従って、本発明で用いられる正孔阻止層は、酸化電位と還元電位を用いて、

（正孔阻止材料の酸化電位）－（発光材料の酸化電位） $\geq 0.1 \text{ V}$

（正孔阻止材料の還元電位） $\geq$ （発光材料の還元電位）

と表現することもできる。

【0183】

さらに後述の電子輸送層を有する素子の場合には、正孔阻止層の電子親和力は電子輸送層の電子親和力と比較して同等以下であることが好ましい。

40

（電子輸送材料の還元電位） $\geq$ （正孔阻止材料の還元電位） $\geq$ （発光材料の還元電位）

正孔阻止層6の膜厚は、通常  $0.3$  以上、好ましくは  $0.5 \text{ nm}$  以上であり、また通常  $100 \text{ nm}$  以下、好ましくは  $50 \text{ nm}$  以下である。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0184】

正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に陽極バッファ層3を挿入することも行われている（図2および図3参照）。陽極バッファ層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。陽極バ

50

ツファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上であることが好ましい。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

#### 【0185】

この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64巻、1245頁、1994年）、ポリチオフェン（Optical Materials, 9巻、125頁、1998年）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth. Met. 10, 91巻、73頁、1997年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J. Phys. D, 29巻、2750頁、1996年）が報告されている。

#### 【0186】

また、正孔注入・輸送性の低分子有機化合物と電子受容性化合物を含有する層（特開平11-251067号公報、特開2000-159221号公報等に記載）や、芳香族アミノ基等を含有する非共役系高分子化合物に、必要に応じて電子受容性化合物をドーピングした層（特開平11-135262号公報、特開平11-283750号公報、特開2000-36390号公報、特開2000-150168号公報、特開平2001-223084号公報、およびWO97/33193号公報など）、またはポリチオフェン等の導電性ポリマーを含む層（特開平10-92584号公報）なども挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0187】

上記陽極バッファ層材料としては、低分子・高分子いずれの化合物を用いることも可能である。

#### 【0188】

陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタリング法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。

#### 【0189】

以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、低分子化合物を用いて形成される場合、下限は通常3nm、好ましくは10nm程度であり、上限は通常100nm、好ましくは50nm程度である。また高分子化合物を用いて形成される陽極バッファ層3の、膜厚の下限は通常5nm、好ましくは10nm程度であり、上限は通常1000nm、好ましくは500nm程度である。

#### 【0190】

本発明の有機電界発光素子は、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極8、電子輸送層7、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2または図3に示した前記各層構成とは逆の順に積層することも可能である。

#### 【0191】

本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

#### 【0192】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0193】

#### 【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 1 9 4 】

(実施例 1) 例示化合物 (45) の合成

ラクタム誘導体 (A) 6.0 g、ピナコラートジボロン 6.0 g をジメチルスルホキシド 100 mL に溶解し、酢酸カリウム 6.4 g、触媒として  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の 0.53 g を添加し加熱攪拌した。反応物を水に添加し、トルエン、メタノール等で精製し、2.7 g のラクタム誘導体ボロン体化合物 (B) を得た。

【 0 1 9 5 】

得られたラクタム誘導体のボロン体 (B) 2.5 g、2,2'-ジメチル-4,4'-ジ  
10  
プロモビナフチル 1.48 g をジメチルホルムアミド 12 mL に加熱溶解し、ポリリン酸カリウム 2.1 g、 $\text{Pd}(\text{PPh})_4$  0.167 g を添加し加熱攪拌した。反応後得られた固体を濾別しメタノール、アセトンで精製し、目的物を黄色固体で 1.26 g 得た。さらに昇華精製を実施し 430 mg を回収した。この化合物の質量分析を行ったところ、分子量が 672 で目的物であることを確認した。

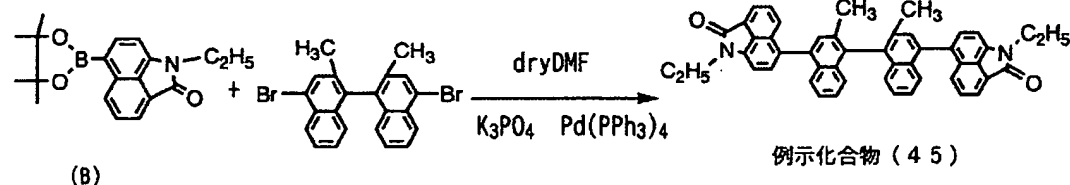
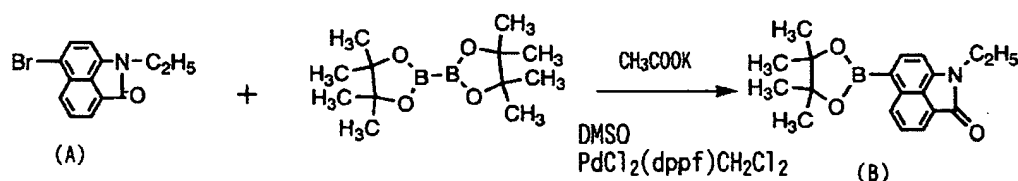
【 0 1 9 6 】

また、セイコー電子社製 DSC-20 により示差熱分析測定したところ、 $T_g$  は 174℃ と高い値を示した。

【 0 1 9 7 】

【化 3 2】

20



30

【 0 1 9 8 】

(実施例 2)

次に、上記実施例 1 で得られた化合物の酸化・還元電位を下記の条件により測定した。

【 0 1 9 9 】

参照電極：銀線 (内部標準物質としてフェロセンを使用)

作用電極：グラッシーカーボン

対極：白金線

40

測定溶媒：0.1 mol/L 過塩素酸テトラ (ノルマルブチル) アンモニウム 塩化メチレン溶液 (アセトニトリル溶液)

掃引速度：100 mV/sec

試料濃度：1 mmol/L

得られた電位を飽和甘コウ電極 (SCE) を基準電極として換算した結果を表 4 に示す。

【 0 2 0 0 】

【表 1 3】

表 4

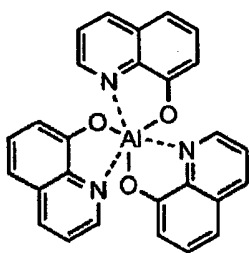
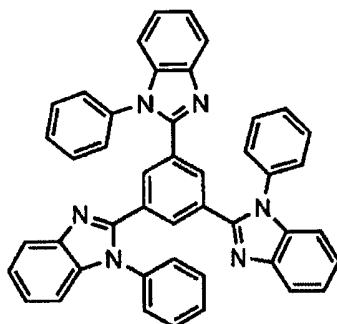
|                  | 酸化電位 (V)    | 還元電位 (V)     |
|------------------|-------------|--------------|
| 例示化合物 (45)       | 1. 33 (可逆)  | -1. 77 (可逆)  |
| Alq <sub>3</sub> | 1. 14 (非可逆) | -1. 87 (非可逆) |
| TPBI             | 1. 67 (非可逆) | -2. 02 (非可逆) |

【 0 2 0 1 】

なお、表 4 には、一般的に使用されている電子輸送材料について、その酸化・還元電位を 10 合わせて示す。

【 0 2 0 2 】

【 化 3 3 】

(Alq<sub>3</sub>)

(TPBI)

20

【 0 2 0 3 】

以下に、表 4 中に示した「可逆」「非可逆」について、化合物 (45) および Alq<sub>3</sub> の還元側のサイクリックボルタモグラムを例に説明する。

30

【 0 2 0 4 】

化合物 (45) および Alq<sub>3</sub> のサイクリックボルタモグラムを図 4 および図 5 に示す。

【 0 2 0 5 】

図 4 中、化合物 (45) では、還元波が観測された後に掃引を反転させると対応する酸化波が観測されるが、Alq<sub>3</sub> では観測されない。このことから、化合物 (45) の還元は可逆であるということができのに対し、Alq<sub>3</sub> の還元は非可逆であるといえる。

【 0 2 0 6 】

一般に、生成したアニオンラジカルが安定であれば可逆な還元ボルタモグラムが観測されるが、不安定であれば非可逆となる。同様に、カチオンラジカルが安定であれば可逆な酸化ボルタモグラムが観測されるが、不安定であれば非可逆となる。

40

【 0 2 0 7 】

以上のことから、化合物 (45) はカチオンラジカル、アニオンラジカルともに安定であり、電荷輸送材料として好適に用いることができることがわかる。

【 0 2 0 8 】

表 4 から、実施例 1 の例示化合物 (45) に代表される本発明のラクタム系化合物は、Alq<sub>3</sub> や TPBI 等の一般的な電子輸送材料であり、また発光層材料 (ホスト材料) でもある化合物と同等な還元電位を有することがわかる。さらに、酸化・還元ともに可逆であることから、本発明のラクタム系化合物を電荷輸送層もしくは発光材料・ホスト材料に用いることにより、電流耐久性に優れた有機電界発光素子を作製することが可能であることがわかる。

50

【 0 2 0 9 】

( 実施例 3 )

実施例 1 で得られた例示化合物 ( 4 5 ) の薄膜を真空蒸着法により作製した。得られた薄膜は透明なアモルファス膜であり、50℃のホットプレート上で10分間加熱しても結晶化は見られなかった。このことから、本発明のラクタム系化合物は、安定性・耐熱性に優れた有機電界発光素子の材料として好適であることがわかる。

【 0 2 1 0 】

また上記の薄膜は、紫外光 ( 波長 3 0 0 n m ) の励起により、520 n m に極大を持つ緑色の発光を与える。従って、本発明の化合物は有機電界発光素子の発光材料としても用いることができる。

10

【 0 2 1 1 】

( 実施例 4 )

図 2 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【 0 2 1 2 】

ガラス基板 1 の上にインジウム・スズ酸化物 ( I T O ) 透明導電膜 ( 陽極 ) 2 を 1 6 0 n m 堆積したもの ( スパッター成膜品 ; シート抵抗 1 5  $\Omega$  ) を通常のリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2 m m 幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成した I T O 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

20

【 0 2 1 3 】

次に、基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が  $2.0 \times 10^{-6}$  T o r r (  $2.6 \times 10^{-4}$  P a ) 以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【 0 2 1 4 】

陽極バッファ層 3 の材料として、上記装置内に配置されたモリブデンボートに入れた銅フタロシアニンを、電流加熱により蒸着した。蒸着時の真空度  $2.0 \times 10^{-6}$  T o r r ( 約  $2.6 \times 10^{-4}$  P a ) 、蒸着速度は 0.15 n m / 秒で膜厚 10 n m の陽極バッファ層 3 を得た。

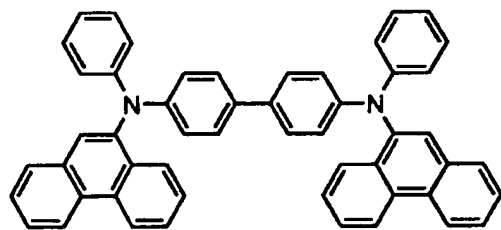
【 0 2 1 5 】

次に、上記装置内に配置されたセラミックるつぼに入れた、下記に示すアリアルアミン化合物 ( P P D )

30

【 0 2 1 6 】

【 化 3 4 】



40

( P P D )

【 0 2 1 7 】

をるつぼの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、210~230℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度  $1.5 \times 10^{-6}$  T o r r ( 約  $2.0 \times 10^{-4}$  P a ) 、蒸着速度は 0.15 n m / 秒で膜厚 60 n m の正孔輸送層 4 を得た。

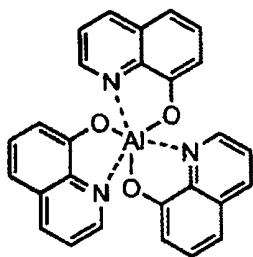
50

【 0 2 1 8 】

引き続き、発光層 5 として下記に示すアルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体 (A1q<sub>3</sub>) を同様に成膜した。

【 0 2 1 9 】

【 化 3 5 】

(A1q<sub>3</sub>)

10

【 0 2 2 0 】

この時のるつぼの温度は、270～280℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度  $1.2 \times 10^{-6}$  Torr (約  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は 0.2 nm/秒で膜厚 30 nm の発光層 5 を得た。

20

【 0 2 2 1 】

さらに、電子輸送層 7 として実施例 1 で合成された例示化合物 (45) を、るつぼ温度を 367～368℃として、蒸着速度 0.15 nm/秒で 45 nm の膜厚で積層した。蒸着時の真空度は  $1.2 \times 10^{-6}$  Torr (約  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa) であった。

【 0 2 2 2 】

上記の正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【 0 2 2 3 】

ここで、電子輸送層 7 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa 以下になるまで排気した。陰極 8 として、まず、フッ化リチウム (LiF) をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.01 nm/秒、真空度  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa で、0.3 nm の膜厚で電子輸送層 7 の上に成膜した。

30

【 0 2 2 4 】

次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.4 nm/秒、真空度  $1.2 \times 10^{-3}$  Pa で膜厚 80 nm のアルミニウム層を形成して陰極 8 を完成させた。以上の 2 層型陰極 8 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【 0 2 2 5 】

以上の様にして、2 mm × 2 mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 5 に示す。表 5 において、最大発光輝度は電流密度 0.25 A/cm<sup>2</sup> の値、輝度/電流は輝度 100 cd/m<sup>2</sup> の値を示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 523 nm であり、A1q<sub>3</sub> の発光であると同定された。

40

【 0 2 2 6 】

【 表 1 4 】

表 5

|       | 最大発光輝度<br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>@0.25 A/cm <sup>2</sup> | 輝度/電流<br>[cd/A]<br>@100 cd/m <sup>2</sup> |
|-------|---|---|
| 実施例 4 | 10960   | 4.2                                       |
| 比較例 1 | 8480  | 3.2                                       |
| 比較例 2 | 9261  | 3.1                                       |

10

【0227】

(比較例 1)

電子輸送層の例示化合物 (45) の代わりに Alq<sub>3</sub> を用いた他は実施例 4 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表 5 に示す。実施例 4 と比較して最大発光輝度、輝度/電流ともに低い。

【0228】

(比較例 2)

電子輸送層の例示化合物 (45) の代わりに TPBI を用いた他は実施例 4 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表 5 に示す。実施例 4 と比較して最大発光輝度、輝度/電流ともに低い。

20

【0229】

(実施例 5)

発光層 5 として例示化合物 (45) を用い、かつ、電子輸送層 7 を有しないこと以外は実施例 4 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表 6 に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 513 nm、色度座標は CIE (x, y) = (0.32, 0.51) であり、例示化合物 (45) の発光であると同定された。

【0230】

【表 15】

表 6

|       | 最大発光輝度<br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>@0.25 A/cm <sup>2</sup> | 輝度/電流<br>[cd/A]<br>@100 cd/m <sup>2</sup> |
|-------|---|---|
| 実施例 5 | 9262  | 4.6                                       |
| 比較例 3 | 8480  | 3.2                                       |

30

【0231】

(比較例 3)

発光層 5 として Alq<sub>3</sub> を用いたこと以外は実施例 5 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表 6 に示す。実施例 4 と比較して最大発光輝度、輝度/電流ともに低い。

40

【0232】

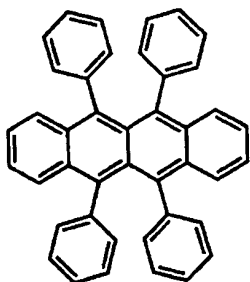
(実施例 6)

発光層 5 として、下記に示す黄色発光色素であるルブレンを体積比 2.5% ドープした例示化合物 (45) を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして素子を作製した。素子の発光スペクトルの極大波長は 562 nm、色度座標は CIE (x, y) = (0.48, 0.51) であり、ルブレンの発光であると同定された。このことから、本発明のラクタム系化合物は、ホスト化合物としても好適に用いることができる。

【0233】

50

【化 3 6】



10

(ルブレン)

【 0 2 3 4 】

【発明の効果】

本発明のラクタム系化合物は、通常 2000 以下の分子量をもつ化合物の一分子中に特定のラクタム骨格を複数個有することにより、高い電子輸送能を実現するものである。このような化合物を含有する電荷輸送材料または有機電界発光素子材料を用いた本発明の有機電界発光素子によれば、発光効率が高かつ駆動安定性に優れており、色純度の良好で駆動安定性においても大きく改善された素子が得られる。特に、従来困難であった青色発光素子で安定性に優れた素子が得られることから、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

20

【 0 2 3 5 】

従って、本発明の有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図である。

【図 2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図である。

【図 3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図である。

30

【図 4】化合物（45）のサイクリックボルタモグラムである。

【図 5】Alq<sub>3</sub>のサイクリックボルタモグラムである。

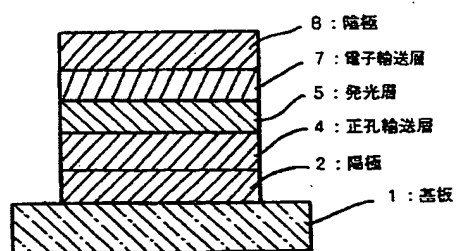
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

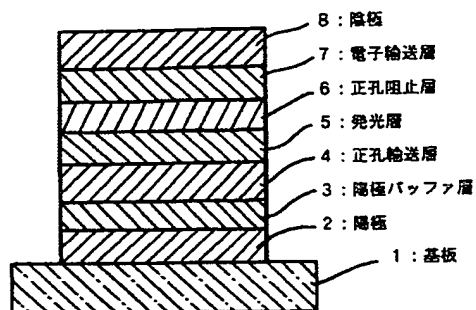
40



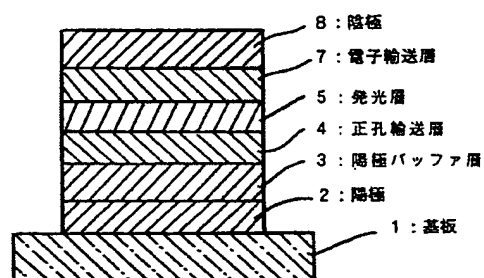
【 図 1 】



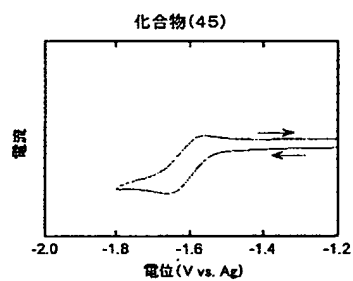
【 図 3 】



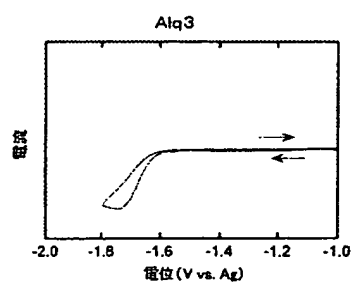
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 K 11/06 6 9 0  
H 0 5 B 33/14 B

(72)発明者 畚野 真代

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 DB03